

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-053844

(43)Date of publication of application : 24.02.1998

(51)Int.Cl.

C22C 38/00
C22C 45/02
H01F 1/053

(21)Application number : 08-226021

(71)Applicant : TODA KOGYO CORP

(22)Date of filing : 07.08.1996

(72)Inventor : HAMANO MASAOKI
YAMAZAKI MINORU
INOUE AKIHISA
TAKEUCHI AKIRA

(54) (RARE EARTH)-IRON-BORON MAGNETIC ALLOY AND ITS PRODUCTION AND BOND MAGNET USING THE (RARE EARTH)-IRON-BORON MAGNETIC ALLOY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain high residual magnetic flux density and high coercive force by specifying the composition of elements and the constitution of alloy structure, respectively.

SOLUTION: This alloy has a composition represented by the formula, $R_xFe_{100-x-y-z-w}CO_yM_zB_w$ [where R is one or more kinds among five rare earth elements such as Nd, M is one or more kinds among 14 elements such as Ti, and $5 \leq x \leq 10$, $0 \leq y \leq 9.0$, $0.1 \leq z \leq 5$, $2 \leq w \leq 7$, $9 \leq (x+w)$, and $5 < (y+z)$ are satisfied]. Moreover, this alloy has an alloy structure in which soft magnetic crystalline phases, containing solid solution of αFe , bccFe, and the above M, and hard magnetic crystalline phases, composed of Nb₂Fe₁₄B type tetragonal system crystal, are precipitated in soft magnetic amorphous phases, respectively. Further, by regulating the area ratios of these amorphous phases and crystalline phases to respectively prescribed values, residual magnetic flux density as high as $\geq 10kG$ and coercive force as high as $\geq 3.5kOe$ can be obtained, and, as a result the alloy, having high maximum energy product and excellent in rust- preventing property, can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.09.1999

BEST AVAILABLE COPY

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.05.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-53844

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月24日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 38/00	3 0 3		C 2 2 C 38/00	3 0 3 D
45/02			45/02	A
H 0 1 F 1/053			H 0 1 F 1/04	H

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-226021

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月7日

(71) 出願人 000166443

戸田工業株式会社

広島県広島市西区横川新町7番1号

(72) 発明者 浜野 正昭

広島県大竹市明治新開1番4戸田工業株式会社大竹工場内

(72) 発明者 山崎 実

広島県大竹市明治新開1番4戸田工業株式会社大竹工場内

(72) 発明者 井上 明久

宮城県仙台市青葉区川内川内住宅11-806

(72) 発明者 竹内 章

宮城県仙台市青葉区北山3丁目1-18シティライフ北山103号室

(54) 【発明の名称】 希土類-鉄-ボロン系磁石合金及びその製造法並びに該希土類-鉄-ボロン系磁石合金を用いたボンド磁石

(57) 【要約】

【課題】 高い残留磁束密度 B_r と大きな保磁力 $i H_c$ とを有し、その結果、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ が大きく、且つ、防錆性に優れている希土類-鉄-ボロン系磁石合金を工業的に得る。

【解決手段】 式 $R_x Fe_{100-x-y-z-w} Co_v M_z B_w$ で表される組成を有し、且つ、 αFe 、 $bcc Fe$ 及びこれらと M との固溶体を含む軟磁性結晶相と $Nd_2 Fe_{14} B_4$ 型正方晶系結晶からなる硬磁性結晶相とのそれぞれが、軟磁性非晶質相中に析出している合金組織を有しており、軟磁性非晶質相が全合金組織に対し10面積%以下であって、残部が軟磁性結晶相と硬磁性結晶相であり、且つ、軟磁性結晶相が全結晶組織に対し少なくとも50面積%であって、残部が硬磁性結晶相である希土類-鉄-ボロン系磁石合金。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式 $R_x Fe_{100-x-y-z} Co_y M_z B_w$ 、
 (但し、Rは、Nd、Pr、Dy、Tb及びCeから選ばれた希土類元素の一種又は二種以上、Mは、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Mn、Cu、Ga、Ag及びSiから選ばれた元素の一種又は二種以上、x、y、z及びwは、それぞれ原子比で $5 \leq x \leq 10$ 、 $1.0 \leq y \leq 9$ 、 $0.0 \leq z \leq 5$ 、 $2 \leq w \leq 7$ 、かつ、 $9 \leq (x+w)$ 、 $5 < (y+z)$)で表わされる組成を有し、且つ、 αFe 、 $bcc Fe$ 及びこれらと上記Mとの固溶体を含む軟磁性結晶相とNd₂Fe₁₄B₂型正方晶系結晶からなる硬磁性結晶相とのそれぞれが、軟磁性非晶質相中に析出している合金組織を有しており、前記軟磁性非晶質相が全合金組織に対し10面積%以下であって、残部が前記軟磁性結晶相と前記硬磁性結晶相であり、且つ、前記軟磁性結晶相が全結晶組織に対し少なくとも50面積%であって、残部が前記硬磁性結晶相であることを特徴とする希土類-鉄-ボロン系磁石合金。

【請求項2】 保磁力*iH_c*が3.5kOe以上、残留磁束密度*B_r*が10kG以上及び最大磁気エネルギー積(BH)_{max}が13MGoe以上である請求項1記載の希土類-鉄-ボロン系磁石合金。

【請求項3】 式 $R_x Fe_{100-x-y-z} Co_y M_z B_w$ 、
 (但し、Rは、Nd、Pr、Dy、Tb及びCeから選ばれた希土類元素の一種又は二種以上、Mは、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Mn、Cu、Ga、Ag及びSiから選ばれた元素の一種又は二種以上、x、y、z及びwは、それぞれ原子比で $5 \leq x \leq 10$ 、 $1.0 \leq y \leq 9$ 、 $0.0 \leq z \leq 5$ 、 $2 \leq w \leq 7$ 、かつ、 $9 \leq (x+w)$ 、 $5 < (y+z)$)で表わされる組成割合となる様に製造した合金を、加熱溶解して溶湯とした後、急冷凝固し、次いで、該急冷凝固物を600～850℃の温度範囲で加熱処理することによって特徴とする請求項1記載の希土類-鉄-ボロン系磁石合金の製造法。

【請求項4】 請求項1記載の希土類-鉄-ボロン系磁石合金を粉砕して得られる磁石合金粉末が結合剤である樹脂を用いて成形されたボンド磁石であって、前記磁石合金粉末が85～99重量%の割合で混合配合されていることを特徴とするボンド磁石。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高い残留磁束密度*B_r*、殊に、10kG以上と、大きな保磁力*iH_c*、殊に、3.5kOe以上とを有し、その結果、最大エネルギー積(BH)_{max}が大きく、且つ、防錆性に優れた希土類-鉄-ボロン系磁石合金及びその製造法並びに希土類-鉄-ボロン系磁石合金を用いたボンド磁石に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ボンド磁石は、その形状自在性や高寸法精度などの利点があるため、従来から電気製品や自動車部品等の各種用途に広く使用されている。近年、電気製品や自動車部品の小型・軽量化に伴って、これに使用されるボンド磁石自身の小型化が強く要求されている。

【0003】その為には、磁石の高性能化、即ち、高い残留磁束密度*B_r*と大きな保磁力*iH_c*とを有し、その結果、最大エネルギー積(BH)_{max}が大きいたことが強く要求されている。

【0004】従来からボンド磁石として汎用されているマグネトブランバイト型フェライトを用いたボンド磁石(以下、フェライトボンド磁石という。)は、フェライト粉末が酸化物であるため、耐食性に優れており、また、バリウム、ストロンチウム等の酸化物や鉄酸化物等の安価な原料を用いて製造されるので、経済的であり、広く使用されている。

【0005】しかし、このフェライトボンド磁石の磁気特性は、通常、残留磁束密度*B_r*が2～3kG程度、保磁力*iH_c*が2～3kOe程度であって、最大磁気エネルギー積(BH)_{max}が1.6～2.3MGoe程度である。

【0006】近時、磁石の高性能化と低価格化への要求はとどまるところがなく、そのため希土類としてNdを用いた希土類-鉄-ボロン系交換スプリング磁石合金の開発がさかんであり、一部は既に実用化されている。

【0007】上記の交換スプリング磁石は、鉄もしくは鉄化合物とNd₂Fe₁₄B₂型正方晶化合物との交換相互作用により、磁気的なスプリング現象を示すもので、その特徴は、低希土類量と高い残留磁束密度*B_r*を有することであり、コストパフォーマンスに優れた磁石となる可能性が高い。

【0008】即ち、Nd等の希土類量が10原子%未満の希土類-鉄-ボロン系交換スプリング磁石合金は、例えば、ゼネラルモーターズが開発した市販の“MQP”(商品名)のようにNd等の希土類量が化学量論組成に近い10～15原子%の希土類-鉄-ボロン系磁石合金に比べ、磁気特性上のポテンシャルが高く、また、高価な希土類を低減できるため経済的であるという特徴を有する。

【0009】このNd等の希土類量が10原子%未満の希土類-鉄-ボロン系交換スプリング磁石合金には、軟磁性相として上記の αFe や**bcc Fe**を含む系と**Fe**、**B**や**Fe**、**B**を含む系とがある。前者は、一般に残留磁束密度*B_r*が10～13kGと高いが保磁力*iH_c*は高々3.5kOe未満と低いものであり、後者は、一般に保磁力*iH_c*が3.5～7.7kOeと比較的高いが、残留磁束密度*B_r*が10kG程度以下であるため、“MQP”と比べると残留磁束密度*B_r*は高いが αFe 主体系に比べて低いものである。

【0010】ところで、希土類-鉄-ボロン系磁石合金を用いたボンド磁石の主な用途である小型モーター等の分野においては、モーターの小型化と使用磁石の磁気的安定性の観点から、残留磁束密度 B_r と保磁力 iH_c のバランスがとれた磁気特性であること、即ち、残留磁束密度 B_r が10 kG以上、保磁力 iH_c が3.5 kOe以上であることが強く要求されている。

【0011】また、Nd系の希土類を含む合金は、空气中で酸化されて次第に安定な酸化物を生成しやすく、防錆性に劣るという欠点がある。そのため、Nd系の希土類を含む合金を用いて製造されたボンド磁石は、耐食性が劣るので、一般には樹脂系のディッピング、スプレーコーティング、電着塗装あるいは金属メッキなどの防錆コーティングが施されるのが普通である。

【0012】従って、Nd系の希土類を含む合金の防錆性が向上すれば、上記のような用途においてもボンド磁石表面の防錆コーティングを簡略化乃至省略化できることが期待される。また、例えば、汎用モーター等の用途によっては、防錆コーティングを省略できる可能性もあるため、希土類-鉄-ボロン系磁石合金の防錆性の向上が強く要求されている。

【0013】そこで、高い残留磁束密度 B_r と比較的大きな保磁力 iH_c とを有し、その結果、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ が大きく、且つ、防錆性に優れた希土類-鉄-ボロン系磁石合金が経済的に得られることが強く要求されている。

【0014】従来、Feを主成分(但し、91at%未満である。)とし、1種又は2種以上の希土類元素(R)とホウ素(B)を含有する急冷永久磁石材料において、10面積%以下の軟磁性残留非晶質相を含み、残部が実質的に、熱処理により生成かつR-Fe-B系硬質磁性化合物を含む結晶質相からなる永久磁石材料が知られている(特開平8-162312号公報)。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】高い残留磁束密度 B_r と比較的大きな保磁力 iH_c とを有し、その結果、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ が大きく、且つ、防錆性に優れた希土類-鉄-ボロン系磁石合金は、現在、最も要求されているところであるが、このような特性を有する磁石は未だ得られていない。

【0016】即ち、前出特開平8-162312号公報記載の希土類-鉄-ボロン系磁石合金は、同公報の「表5」に残留磁束密度 B_r が0.62~0.97 T(6.2~9.7 kGに相当する。)程度、保磁力 iH_c が0.16~0.21 MA/m(1.25~2.6 kOeに相当する。)程度、最大磁気エネルギー積 $(BH)_{max}$ が19.7~72.0 kJ/m³(2.5~9.0 MGOeに相当する。)程度と記載されている通り、保磁力 iH_c が高々3 kOe程度、残留磁束密度 B_r が高々10 kG程度と低いものであった。

【0017】尚、特開平8-162312号公報の実施例2~4に記載の希土類-鉄-ボロン系磁石合金は、急冷薄帯を粉碎した後、真空中で押出加工して得られたバルク体に関するものであり、本発明に係る希土類-鉄-ボロン系磁石合金とは形態上相違する。

【0018】そこで、本発明は、高い残留磁束密度 B_r と大きな保磁力 iH_c とを有し、その結果、最大磁気エネルギー積 $(BH)_{max}$ が大きく、且つ、防錆性に優れている希土類-鉄-ボロン系磁石合金を経済的に得ることを技術的課題とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【0020】即ち、本発明は、式 $R_x Fe_{100-x-y-z-w} Co_y M_z B_w$ 。(但し、Rは、Nd、Pr、Dy、Tb及びCeから選ばれた希土類元素の一種又は二種以上、Mは、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Mn、Cu、Ga、Ag及びSiから選ばれた元素の一種又は二種以上、x、y、z及びwは、それぞれ原子比で $5 \leq x \leq 10$ 、 $1.0 \leq y \leq 9$ 、 $0.0 \leq z \leq 5$ 、 $2 \leq w \leq 7$ 、かつ、 $9 \leq (x+w)$ 、 $5 < (y+z)$)で表わされる組成を有し、且つ、 αFe 、bcc Fe及びこれらと上記Mとの固溶体を含む軟磁性結晶相とNd₂Fe₁₄B₁型正方晶系結晶からなる硬磁性結晶相とのそれぞれが、軟磁性非晶質相中に析出している合金組織を有しており、前記軟磁性非晶質相が全合金組織に対し10面積%以下であって、残部が前記軟磁性結晶相と前記硬磁性結晶相であり、且つ、前記軟磁性結晶相が全結晶組織に対し少なくとも50面積%であって、残部が前記硬磁性結晶相であることからなる希土類-鉄-ボロン系磁石合金であり、保磁力 iH_c が3.5 kOe以上、残留磁束密度 B_r が10 kG以上及び最大磁気エネルギー積 $(BH)_{max}$ が13 MGOe以上である前記希土類-鉄-ボロン系磁石合金である。

【0021】また、本発明は、式 $R_x Fe_{100-x-y-z-w} Co_y M_z B_w$ 。(但し、Rは、Nd、Pr、Dy、Tb及びCeから選ばれた希土類元素の一種又は二種以上、Mは、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Mn、Cu、Ga、Ag及びSiから選ばれた元素の一種又は二種以上、x、y、z及びwは、それぞれ原子比で $5 \leq x \leq 10$ 、 $1.0 \leq y \leq 9$ 、 $0.0 \leq z \leq 5$ 、 $2 \leq w \leq 7$ 、かつ、 $9 \leq (x+w)$ 、 $5 < (y+z)$)で表わされる組成割合となる様に製造した合金を、加熱溶解して溶湯とした後、急冷凝固し、次いで、該急冷凝固物を600~850℃の温度範囲で加熱処理することからなる前記希土類-鉄-ボロン系磁石合金の製造法である。

【0022】また、本発明は、前記希土類-鉄-ボロン系磁石合金を粉碎して得られる磁石合金粉末が結合剤である樹脂を用いて成形されたボンド磁石であって、前記

磁石合金粉末が85～99重量%の割合で混合配合されていることからなるボンド磁石である。

【0023】本発明の構成をより詳しく説明すれば、次の通りである。

【0024】先ず、本発明に係る希土類-鉄-ボロン系磁石合金について述べる。

【0025】本発明に係る希土類-鉄-ボロン系磁石合金の合金組成について述べる。

【0026】本発明に係る希土類-鉄-ボロン系永久磁石における組成は、式 $R_x Fe_{100-x-y-z-w} Co_y M_z B_w$ 10
で表される。式中、Rは、Nd、Pr、Dy、Tb及びCeから選ばれた希土類元素の一種又は二種以上であり、その量は、原子比で $5 \leq x \leq 10$ である。残留磁束密度Brや保磁力iHcを考慮すれば、Nd、Pr、Nd-Pr合金及びこれらに他の希土類元素が混合されたものが好ましく、Nd、Prが最も好ましい。但し、上記以外の希土類元素が全希土類量に対して10原子%以下含まれていても差支えない。

【0027】R量は、 $5 \leq x \leq 10$ であり、好ましくは $5.5 \leq x \leq 9$ 、より好ましくは $6 \leq x \leq 8$ である。x 20
が5未満の場合には、Nd₂Fe₁₄B₁型正方晶系結晶からなる硬磁性結晶相の析出量が不十分で、保磁力が3.5kOe以上にならず、10を超える場合には、 α Fe、bccFe及びこれらとMとの固溶体を含む軟磁性結晶相の析出量が不十分で、Br ≥ 10 kG以上の高残留磁束密度が得られない。

【0028】Fe量は、原子比で69～86の範囲である。69未満の場合には、残留磁束密度Brが低下し、本発明の目的とする10kG以上が得られない。86を 30
越える場合には、相対的にR量やCo量が減少することになり、本発明の目的とする保磁力iHcが3.5kOe以上が得られない。

【0029】Coは、M元素とともに保磁力の向上、磁化の増大、耐食性の向上、キュリー点の上昇をもたらすので、必須の元素である。

【0030】Co量は、 $1.0 \leq y \leq 9.0$ であり、好ましくは $1.5 \leq y \leq 9.0$ 、より好ましくは $2.0 \leq y \leq 9.0$ である。1.0未満の場合には、保磁力やキュリー点の上昇が十分でなく熱安定性に劣る。9.0を 40
越える場合には、鉄系成分の減少による残留磁束密度Brの低下が顕著となり、10kG以上が得られない。

【0031】Mは、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Mn、Cu、Ga、Ag及びSiから選ばれた希土類元素の一種又は二種以上の元素であり、Nd₂Fe₁₄B₁型正方晶系結晶からなる硬磁性結晶相の結晶磁気異方性を高め、また、析出相の微細化効果により大きな保磁力を得ることができる。また、 α Fe、bccFe及びこれらとMとの固溶体を含む軟磁性結晶相を安定化して永久磁石の耐食性や熱安定性を改善をすることができる。

【0032】Mn、Cu、Ga、Ag及びSiは、他のM元素とともに添加すると、その相乗効果により、より大きな保磁力を得ることができる。

【0033】M元素の量は $1 \leq z \leq 5$ であり、好ましくは $0.2 \leq z \leq 4$ 、より好ましくは $0.3 \leq z \leq 3.5$ である。1未満の場合には、保磁力の向上効果に乏しく、ひいては熱安定性に劣る。5を超える場合には、鉄系成分の減少によるBrの低下を招く。

【0034】上記M元素のうち、Ti、Zr、Nb、Hf、Ta、Si及びGaは、保磁力の向上に寄与するとともに、非晶質相を形成しやすく、合金中に非晶質相が安定に残存し、耐食性が発揮され、防錆性に優れた磁石材料が得られる。

【0035】Bは、Nd₂Fe₁₄B₁型正方晶系結晶からなる硬磁性結晶相を構成するために必須の元素であり、その量は、 $2 \leq w \leq 7$ であり、好ましくは $2.5 \leq w \leq 6.5$ 、より好ましくは $3 \leq w \leq 6$ である。2未満の場合には、Nd₂Fe₁₄B₁型正方晶系結晶からなる硬磁性結晶相の析出量が不十分となり、iHc ≥ 3.5 5
kOeとならない。7を超える場合には、Bが過剰となり残留磁束密度Brの低下を招く。

【0036】R量及びB量の和は、 $9 \leq (x+w)$ であり、好ましくは10以上である。9未満の場合には、急冷による十分な軟磁性非晶質相が形成されず、熱処理によってもiHc ≥ 3.5 kOeを実現できない。高い残留磁束密度Brを保持することを考慮すれば、その上限値は15が好ましく、より好ましくは14である。

【0037】Co量及びM量の和は、 $5 < (y+z)$ であり、好ましくは5.1以上、より好ましくは5.5以上である。5以下の場合には、保磁力や熱安定性を向上させる効果が得られにくくなる。高い残留磁束密度Brを保持することを考慮すれば、その上限値は11が好ましく、より好ましくは10である。

【0038】本発明に係る希土類-鉄-ボロン系磁石合金の合金組織について述べる。

【0039】本発明に係る希土類-鉄-ボロン系磁石合金は、全合金組織に対し10面積%以下の軟磁性非晶質相を有している。

【0040】軟磁性非晶質相は、8～20原子%の希土類と70～90原子%の鉄又は鉄と上記元素Mとの合金と25原子%以下のボロンとからなる。この軟磁性非晶質相は、軟磁性を有しているとともに、結晶化のための加熱処理工程において、結晶粒の粗大成長を抑制し、微細な結晶相を形成させることができるので、合金全体の硬磁性を向上させることができる。

【0041】また、軟磁性結晶相と硬磁性結晶相とのそれぞれが軟磁性非晶質相中に島状に分散析出しているため、この軟磁性非晶質相は、主として磁気的な役割を担う軟磁性結晶相や硬磁性結晶相の周囲を取り囲んでいる 50
ので酸化の進行を抑制する、即ち、錆の進行を防げるバ

リヤーとしての効果を奏し、合金磁石の防錆性を向上させることができる。

【0042】軟磁性非晶質相が全合金組織の二次元的観察視野において10面積%を越える場合には、軟磁性結晶相や硬磁性結晶相との間における磁氣的交換相互作用の及ぶ距離が大きくなるので磁氣的結合が弱められ、磁石特性を向上させる効果が得られない。軟磁性非晶質相の前記防錆効果を考慮すれば、その下限値は好ましくは1面積%である。

【0043】軟磁性非晶質相は、非晶質相が通常有する機械的強度、化学的耐性等の効果も十分期待できる。

【0044】本発明に係る希土類-鉄-ボロン系磁石合金における軟磁性結晶相は、 αFe 、 bccFe 及びこれらと上記Mとの固溶体を含んでおり、全結晶組織に対し少なくとも50面積%含んでいる。軟磁性結晶相は、残留磁束密度Brの向上に寄与している。50面積%未満の場合には、本発明の目的とする高い残留磁束密度Brを有する磁石合金を得ることができない。保磁力iHcを向上させる役割を担う硬磁性結晶相の比率を考慮すれば、その上限値は90面積%が好ましい。

【0045】軟磁性結晶相の結晶粒径は、10~100nmが好ましく、より好ましくは15~50nmの範囲である。

【0046】軟磁性結晶相には、 αFe 、 bccFe 及びこれらと上記Mとの固溶体以外にFe、B、Fe、B、これらとMとの固溶体、更に、Fe、ZrなどのFeとMとの金属間化合物が状態図的にあるいは製造工程上不可避免的に含まれることがあるが、本発明の目的とする諸特性を有する磁石合金を得る上では特に問題とはならない。

【0047】これら不可避免的に含まれることがある軟磁性結晶相の結晶粒径は、100nm以下が好ましく、より好ましくは15~35nmの範囲である。

【0048】本発明に係る希土類-鉄-ボロン系磁石合金における硬磁性結晶相は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、型正方晶系結晶からなり、全結晶組織に対し50面積%未満である。

【0049】この硬磁性結晶相は、保磁力Hcを発現させる効果を奏する。また、M元素が一部この硬磁性結晶相中に入り、異方性定数を向上させることができる。

【0050】50面積%を越える場合は、軟磁性結晶相が少なくなり、大きな残留磁束密度Brが得られない。好ましくは40面積%以下である。また、本発明の目的とする保磁力iHc値を考慮すれば、その下限値は10面積%が好ましい。

【0051】硬磁性結晶相には、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、型化合物の他に状態図的に不可避に析出する微小の化合物相を含んでいてもよい。

【0052】硬磁性結晶相の結晶粒径は、100nm以下が好ましく、より好ましくは10~50nmの範囲で

ある。

【0053】上記合金組成と上記合金組織を有する本発明に係る希土類-鉄-ボロン系磁石合金は、残留磁束密度Brが10kG以上、好ましくは10.5kG以上であり、保磁力iHcが3.5kOe以上、好ましくは4.0kOe以上を有し、最大エネルギー積(BH)maxが13MGOe以上、好ましくは15MGOe以上を有する。その上限値は、残留磁束密度Brが13kG、保磁力iHcが8kOe、最大エネルギー積(BH)maxが25MGOeである。

【0054】また、防錆性は、例えば、JIS Z 2371に基づく塩水噴霧試験法により、発錆が10面積%を占めるまでの経過時間が少なくとも50時間以上、好ましくは55時間以上、より好ましくは60時間以上であって、従来のNd-Fe-B系合金に比べて後出実施例に示すように明確に優れている。

【0055】次に、前記の通りの本発明に係る希土類-鉄-ボロン系磁石合金の製造法について述べる。

【0056】式 $\text{R}_x\text{Fe}_{100-x-y-z-w}\text{Co}_y\text{M}_z\text{B}_w$ 。(但し、Rは、Nd、Pr、Dy、Tb及びCeから選ばれた希土類元素の一種又は二種以上、Mは、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Mn、Cu、Ga及びSiから選ばれた元素の一種又は二種以上、x、y、z及びwは、それぞれ原子比で $5 \leq x \leq 10$ 、 $1 \leq y \leq 9$ 、 $0.1 \leq z \leq 5$ 、 $2 \leq w \leq 7$ 、かつ、 $9 \leq (x+w)$ 、 $5 < (y+z)$ で表される組成割合となる様に、金属状元素原料や合金状原料を用いて合金を製造する。

【0057】金属状元素原料としては、市販のものを使用すればよく、その形態は、粉末、塊状、片状、板状等の各種形態のものがあり、そのいずれも使用することができる。

【0058】合金状原料としては、市販のものを使用すればよく、例えば、ボロン元素では、フェロボン、希土類元素では、フェロネオジやミッシュメタルやジジムなどがある。その形態は、粉末、塊状、片状、板状等の各種形態のものがあり、そのいずれも使用することができる。

【0059】上記組成割合となる様に配合された上記金属状元素原料や合金状原料は、周知のアーク溶解法、高周波溶解法などにより合金を製造する。これら溶解は、真空中やアルゴンガス等の不活性雰囲気中で行うのが好ましい。

【0060】得られた合金を加熱溶解して合金溶湯を得る。この時の加熱温度は、合金組成に応じて決めればよく、通常は、合金の融点より50℃以上高い温度で加熱することが好ましい。

【0061】合金溶湯は、周知の回転ロール急冷法、スプラット急冷法、ガスアトマイズ法あるいはこれらを組み合わせた方法により急冷凝固させ、非晶質薄帯や非晶

質粗粒を含む非晶質合金組織を得る。

【0062】本発明においては、必要により、合金の加熱溶解と急冷凝固を同一装置内で連続して行ってもよい。

【0063】ここで、非晶質合金組織とは、X線回折によりブロードなピークを示し、透過型電子顕微鏡観察により確認される。急冷法や合金組成によっては、非晶質の合金組織が100%得られない場合もあり得るが、本発明の目的が達成できるために十分な量であればよい。

【0064】この非晶質合金組織は軟磁性を有しており、その磁氣的役割と共に、結晶化熱処理の過程において、結晶粒の粗大成長を抑制し微細な結晶相の形成を可能とするため合金全体の硬質磁性を向上させる重要な役割を担っている。

【0065】得られた急冷凝固物の結晶化のための加熱温度は、一般には、600～800℃の温度範囲である。600℃未満の場合は、Nd₂Fe₁₄B₁型の正方晶系結晶からなる硬磁性結晶相が十分析出せず、3.5kOe以上の保磁力が得られない。850℃を越える場合は、αFe、bccFeおよびこれらとMとの固溶体を含む軟磁性結晶相の粗大成長が顕著になり保磁力が発現しにくくなる。また、残存軟磁性非晶質相の比率が著しく低下し、防錆性が発揮されにくくなる。急冷凝固物の合金組成に応じて、良好な磁気特性を発現するための最適な熱処理温度を適宜選択設定すればよい。

【0066】加熱処理工程中における雰囲気は、得られる磁石合金の磁気特性を損なわない範囲であれば特に問題はないが、Arガスなどの不活性雰囲気もしくは10⁻⁴Torr以下の真空中が好ましい。

【0067】加熱処理工程における加熱時間は、10秒未満では十分な軟磁性結晶相と硬磁性結晶相の析出がなされず、1時間をこえると軟質磁性相が粗大成長するため、いずれも3.5kOe以上の保磁力は得られない。

【0068】加熱処理により、非晶質相から結晶質相が生成される。この時、非晶質相を完全に結晶質相にすることなく、全合金組織に対し10面積%以下の非晶質相を残留させるように加熱することが肝要である。

【0069】非晶質を残すための条件としては、結晶相の析出と成長が全面的に至らないように、前記加熱処理の条件を設定する必要がある。また、添加元素Mの効果により、非晶質相の安定化および析出相の成長抑制を図ることもできるので、適切な合金組成の設定も重要である。加熱処理法の例としては、フラッシュアニーリング法や急速加熱急速冷却法があるが、合金組成によっては、通常の熱処理法で十分である。

【0070】この残留非晶質相の存在割合は好ましくは1～10面積%である。1面積%以下では前記の目的とする効果が得られず、防錆性能の向上も期待できず、10面積%以上では非晶質相と結晶質相の間あるいは結晶質相同志の間における磁氣的結合が弱められるからであ

る。

【0071】次に、前記の通りの本発明に係る希土類-鉄-ボロン系磁石合金を用いたボンド磁石の製造法について述べる。

【0072】ボンド磁石は、周知の方法により製造することができる。

【0073】即ち、希土類-鉄-ボロン系磁石合金をボールミル、スタンプミル等の市販の粉碎機を用いて粉体化し、得られた希土類-鉄-ボロン系磁石合金粉体を結合剤である樹脂と混合、混練し、該混練物を射出成形、押出成形、圧縮成形、カレンダー成形等の周知の成形法で成形加工することにより得ることができる。

【0074】希土類-鉄-ボロン系磁石合金粉体の平均粒径は、目的に応じた成形法により、種々変化させることができるが、一般的には、平均粒径が150μm以下が好ましい。平均粒径が10μm以下の微粉が多量に混在すると磁気特性の低下を招くので、その下限値は平均粒径が10μm程度である。但し、全粉末の15重量%以下であれば10nm以下の微粉の混在は差支えない。

【0075】ボンド磁石中の希土類-鉄-ボロン系磁石合金粉体の混合割合は、一般に85～99重量%である。ボンド磁石中の希土類-鉄-ボロン系磁石合金粉体の混合割合は、成形法により若干異なるが、一般に射出成形用においては、88～93重量%程度、押出成形用では85～92重量%程度、圧縮成形用では96～98.5重量%程度、カレンダー成形では85～90重量%程度である。

【0076】85重量%未満場合には、磁石粉体の割合が少なすぎて十分な磁気特性を有するボンド磁石とならない。但し、目的によっては、低い磁気特性における用途もあるので、85重量%以下を設定する場合もある。上記各成形法における磁石粉体の混合割合の上限は、それぞれの成形が可能な樹脂との混練物もしくは混合物の流動性や成形物の機械的強度の要求に基づいて決定されるものである。

【0077】ボンド磁石を製造するに際して、成形を容易にしたり、磁気特性を十分に引き出すために、必要により、樹脂の他に、可塑剤、滑剤、カップリング剤など周知の添加物を使用してもよい。

【0078】これらの添加物は、目的に応じて適切なものを選択すればよく、可塑剤としては、それぞれの使用樹脂に応じた市販品を使用することができ、使用樹脂に対して一般に0.01～5.0重量%程度が使用できる。

【0079】滑剤としては、ステアリン酸とその誘導体、無機滑剤、オイル系等あり、ボンド磁石全体に対して一般に0.01～1.0重量%程度が使用できる。

【0080】カップリング剤としては、使用樹脂とフィラーに応じた市販品が使用でき、使用樹脂に対して一般に0.01～3.0重量%程度が使用できる。

【0081】成形物は、本発明に係る希土類-鉄-ボロン系磁石合金を磁性体として用いた場合は、電磁石着磁やパルス着磁されることにより、ボンド磁石となる。

【0082】本発明に係るボンド磁石は、残留磁束密度 B_r が6.0 kG以上、好ましくは7.5 kG以上であり、保磁力 iH_c が3.5 kOe以上、好ましくは4.0 kOe以上を有し、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ が8 MGOe以上、好ましくは9 MGOe以上を有する。

【0083】また、耐食性は、例えば、80℃、90% 10 相対湿度の環境下で、発錆が10面積%を占めるまでの経過時間が少なくとも96時間以上、好ましくは120時間以上である。

【0084】

【作用】まず、本発明において最も重要な点は、式 $R_{1-x-y-z-w}Co_yM_zB_w$ (但し、 R は、Nd、Pr、Dy、Tb及びCeから選ばれた希土類元素の一種又は二種以上、 M は、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Mn、Cu、Ga、Ag及びSiから選ばれた元素の一種又は二種以上、 x 、 y 、 z 20 及び w は、それぞれ原子比で $5 \leq x \leq 10$ 、 $1.0 \leq y \leq 9.0$ 、 $0.1 \leq z \leq 5$ 、 $2 \leq w \leq 7$ 、かつ、 $9 \leq (x+w)$ 、 $5 < (y+z)$) で表わされる組成を有し、且つ、 αFe 、bcc Fe及びこれらと上記Mとの固溶体を含む軟磁性結晶相とNd₂Fe₁₄B₁型正方晶系結晶からなる硬磁性結晶相とのそれぞれが、軟磁性非晶質相中に析出している合金組織を有しており、前記軟磁性非晶質相が全合金組織に対し10面積%以下であって、残部が前記軟磁性結晶相と前記硬磁性結晶相であり、且つ、前記軟磁性結晶相が全結晶組織に対し少なくとも50面積%であって、残部が前記硬磁性結晶相である希土類-鉄-ボロン系磁石合金は、殊に、10 kG以上の高い残留磁束密度 B_r と、殊に、3.5 kOe以上の大きな保磁力 iH_c とを有し、その結果、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ が大きく、且つ、防錆性に優れているという事実である。

【0085】保磁力 iH_c が大きい希土類-鉄-ボロン系永久磁石が得られる理由について、本発明者は、後出比較例に示す通り、特定の前記M元素を含ませることなくCo元素のみを含ませた場合、Co元素を含ませることなく特定の前記M元素のみを含ませた場合、Co元素と特定の前記M元素を含ませているにもかかわらず、その総和が特定量の範囲外となった場合のいずれの場合にも、本発明の目的とする特性を有する希土類-鉄-ボロン系永久磁石が得られないことから、Co元素と特定の前記M元素との相乗効果により、Nd₂Fe₁₄B₁型正方晶系結晶の結晶磁気異方性を高める効果や析出相の微細化効果が発揮されたものと考えている。

【0086】防錆性に優れた希土類-鉄-ボロン系永久磁石が得られる理由について、本発明者は、非晶質相が 50

主として磁気的な役割を担う軟磁性結晶相や硬磁性結晶相の周囲を取り囲んで存在し、しかも、適度の量が安定して存在していることによるものと考えている。

【0087】

【本発明の実施の形態】本発明の代表的な実施の形態は次の通りである。

【0088】希土類-鉄-ボロン系磁石合金の合金組織の相構造は、薄帯合金(厚み20 μm)を高分解能透過型電子顕微鏡HR-TEM(日本電子株式会社製)とナノビーム電子線回折装置(日本電子株式会社製)及びエネルギー分散型X線分析装置EDX(日本電子株式会社製)を用いて観察及び測定した。

【0089】合金組織の磁性構造は、上記ナノビーム電子線回折装置を用いた電子線回折により αFe 型結晶やFe、B型結晶を同定することにより軟磁性であることを確認した。

【0090】同様に、Nd、Fe、B、型結晶を同定することにより硬磁性であることを確認した。

【0091】面積%とは、透過型電子顕微鏡(TEM)などによる観察において、2次元的視野における存在割合を言う。

【0092】合金組成は、化学分析により測定した値で示した。

【0093】合金の磁気特性は、試料振動型磁力計VSM(理研電子株式会社製)で測定した値で示した。

【0094】また、ボンド磁石の磁気特性は、予め、約50 kOeのパルス着磁を施した後、B-Hカーブトレーサー(東英工業株式会社製)で測定した値で示した。

【0095】合金薄帯の防錆性能は、JIS Z 2371に基づいた塩水噴霧試験方法で行った。即ち、一定時間毎に取り出して、50倍の光学顕微鏡により発錆の有無、発錆点の増加・拡大の様子を観察し、発錆が10面積%を占めるまでの経過時間で示した。

【0096】ボンド磁石の耐食性は、80℃、90%相対湿度の環境下で、何時間で発錆するか、あるいは観察面において発錆点がどのように増加・拡大するかにより評価した。定量的には50倍の光学顕微鏡視野で、発錆が10面積%を占めるまでの経過時間で示した。

【0097】原子比でNd、Fe、Co、Nb、Ga、Bの組成となるように、金属ネオジウム片(純度99.9%) (株式会社日本イットリウム製)5.08 g、金属鉄片(電解鉄、純度99.9%) (株式会社昭和電工製)23.02 g、金属コバルト片(純度99.9%、住友金属鉱山株式会社製)1.164 g、金属ニオブウム片0.458 g、金属ガリウム片0.172 g及びクリスタルボロン片0.214 gをそれぞれ秤量して、総重量を30 gとした。これらをアルゴンガス減圧雰囲気中でアーク溶解して合金ボタンを作製した。アーク溶解は、均質化を図るため、合金ボタンの表と裏をひっくり返して計4回行った。

【0098】この合金ボタンを小片にし、石英ノズル（管直径10mm、長さ20cm、ノズル径0.4mm）に5gr入れ、液体急冷装置にセットした。アルゴンガス減圧雰囲気下で高周波溶解して溶湯とした後、加圧アルゴンガスをノズルに吹き込みながら、周速度40m/秒で回転する銅ロール（直径20cm）に上記溶湯を噴出させて急冷凝固し、幅1~2mm、厚さ10~20μmの超急冷合金薄帯を作製した。

【0099】得られた合金薄帯は、X線回折の結果、全体的にブロードなピークを示していた。このX線回折結果と高分解能透過型電子顕微鏡観察結果とを併せて解釈すると、少なくとも大部分が非晶質相からなっていることが確認できた。また、この合金薄帯の構成元素比を化学分析により測定した結果、Nd, Fe, Co, Nb, Ga, B, であり、大略仕込み組成比に等しいことが確認された。

【0100】この合金薄帯を 5×10^{-2} Torr の真空中で石英管に封入し、750℃の温度で3分間加熱処理を行った。この熱処理後の合金薄帯は、X線回折の結果、αFe型及びNd, Fe, B, 型の2種類の結晶構造に基づく明瞭なピークとFe, B型と思われる低いピークが検出された。そして、バックグラウンドはブロードでゆるやかなピークを有していたので、非晶質相も幾分か残存していることが推認された。

【0101】この熱処理後の合金薄帯について、高分解能透過型電子顕微鏡とナノビーム電子線回折装置及びエネルギー分散型X線分析装置を用いて、その微細構造を観察した。その結果、合金組織は、αFeを含む軟磁性結晶相が全結晶相に対し65面積%程度（軟磁性結晶相のうち、不可避的に析出するFe, B型を含む軟磁性結晶相は、全結晶相に対し7面積%程度に相当する割合であった。）であって、Nd, Fe, B, を含む硬磁性結晶相が全結晶相に対し28面積%程度であり、これら結晶相の総和は、二次元的視野全体を100面積%とする全結晶組織に対し91面積%であった。従って、残りの9面積%は、軟磁性非晶質相であった。

【0102】また、αFeやbcc型Fe合金を含む軟磁性結晶相の結晶粒径は、20~45nmの範囲であって、Fe, B型を含む軟磁性結晶相の結晶粒径は、15~35nmの範囲であって、Nd, Fe, B, 型を含む硬磁性結晶相の結晶粒径は、15~40nmの範囲であり、熱処理前の非晶質相から熱処理により各相が分散析出し、結晶化していることが観察された。さらに、残存非晶質相には、NdとBの各元素が濃縮され、それぞれ11.3原子%、7.8原子%であることが分析結果から確認できた。

【0103】この熱処理後の合金薄帯の室温磁気特性を試料振動型磁力計で測定した結果、保磁力*i*H_cが4.7kOe、残留磁束密度*B_r*が11.2kG、最大エネルギー積(BH)_{max}が17.4MGOeであった。

【0104】また、上記希土類-鉄-ボロン系磁石合金の防錆性能を調べるため、12時間毎に取り出して薄帯表面に占める赤錆の面積比率を光学顕微鏡で観察した。その結果、発錆が10面積%を占めるまでの経過時間は72時間後であったので、本合金が耐食性にも優れていることが判明した。

【0105】得られた上記熱処理済合金薄帯を振動式ボールミルで粉碎した後、篩にかけ粒径150μm以下でかつ20μm以上の合金磁粉を得た。

【0106】この合金磁粉98gとエポキシ樹脂XW-2214（商品名、日本ベルノックス株式会社製）2gとを適量のメチルエチルケトンで溶かして合金磁粉をよく混合した後、メチルエチルケトンを乾燥気化させ圧縮成形用の混合物（合金磁粉98重量%、エポキシ樹脂2重量%に相当する。）とした。

【0107】この混合物3.3gを直径10mmの円柱状試料用プレス治具に入れ、約7ton/cm²の圧力でプレスして直径10mm、長さ約7mmの円柱状圧粉体を得た。

【0108】この圧粉体を150℃で1時間加熱処理してエポキシ樹脂を硬化させ、密度8.0g/cm³の圧縮成形ボンド磁石を得た。

【0109】この圧縮成形ボンド磁石にパルス着磁機で約50kOeの着磁を施した後、B-Hトレーサーで室温の磁石特性を測定した結果、残留磁束密度*B_r*が9.0kG、保磁力*i*H_cが4.6kOe、最大エネルギー積(BH)_{max}が10.2MGOeであった。

【0110】また、このボンド磁石について、前記の80℃、90%相対湿度下で耐食性試験を行い、時間の経過に伴う錆の発生状況を観察した。その結果、12時間毎の光学顕微鏡（50倍）の結果、72時間を経過して始めて最大0.1mm大の数点の発錆が視野の中で認められた。同一視野において、12時間毎に観察を続けた結果、168時間経過しても、発錆が視野内で10面積%を占めるに留まり、優れた耐食性を有するボンド磁石であることが判明した。

【0111】

【実施例】次に、実施例並びに比較例を挙げる。

【0112】実施例1~18、比較例1~9

製造合金組成及び合金薄帯製造工程における熱処理温度を種々変化させた以外は、前記発明の実施の形態と同様にして、熱処理済合金薄帯を得た。

【0113】実施例1~18で得られた熱処理済合金薄帯は、前記発明の実施の形態と同様にして合金組織の相構造を観察した。

【0114】その結果、αFeを含む軟磁性結晶相が全結晶相に対し60~75面積%（軟磁性結晶相のうち、不可避的に析出するFe, B型を含む軟磁性結晶相は、全結晶相に対し7面積%程度に相当する割合であつた。）の範囲であって、Nd, Fe, B, を含む硬磁性

結晶相が全結晶相に対し40面積%未満、25面積%以上の範囲であり、これら結晶相の総和は、二次元的視野全体を100面積%とすると全結晶組織に対し90~95面積%の範囲であった。従って、軟磁性非晶質相は、5~10面積%の範囲であった。

【0115】また、 α Feやbcc型Fe合金を含む軟磁性結晶相の結晶粒径は、15~50nmの範囲であって、Fe、B型を含む軟磁性結晶相の結晶粒径は、15~35nmの範囲であって、Nd₂Fe₁₄B₁型を含む硬磁性結晶相の結晶粒径は、15~50nmの範囲であり、熱処理前の非晶質相から熱処理により各相が析出し、結晶化していることが観察された。さらに、残存非晶質相には、希土類とBの各元素が濃縮され、それぞれ10~15原子%の範囲、7~9原子%の範囲であることが分析結果から確認できた。

*

*【0116】比較例1及び3はCo元素とM元素を含まない合金、比較例2及び4はM元素を含まない合金、比較例5及び6はCo元素を含ませることなく特定M元素のみを含ませた合金、比較例7はCo量とM量との和が5以下の合金、比較例8及び9はB元素を多量に含むFe、B主体型の交換スプリング磁石合金である。

【0117】比較例1乃至4における合金組織や微細構造は、本発明と大略同様であり、比較例8及び9は、Fe、B型軟磁性結晶相が60面積%以上を占め、しかも、残存非晶質相は実質的に存在しないことが確認できた。

【0118】この時の主要製造条件及び諸特性を表1に示す。

【0119】

【表1】

実施例 及び 比較例	製造合金組成	合金状態 熱処理温度 (℃)	熱処理後合金特性				防錆性能 腐食が100時間 以上を占めるまでの経過時間 (時間)
			合金組成	飽和磁気密度 (Br) (kGauss)	保磁力 (iHc) (kOe)	最大エネルギー積 (BH) _{max} (MGOe)	
実施例1	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₈ Ti ₁ B ₈	700	生成合金と同じ	10.5	4.2	15.9	60
" 2	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₈ V ₁ B ₈	700	"	10.8	4.7	16.1	60
" 3	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₈ Cr ₁ B ₈	680	"	10.2	5.0	17.1	84
" 4	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₈ Mn ₁ B ₈	680	"	11.4	4.2	17.8	72
" 5	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₈ Cu ₁ B ₈	680	"	10.1	4.1	14.9	72
" 6	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₈ Ga ₁ B ₈	700	"	11.6	4.2	16.0	60
" 7	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₈ Zr ₁ B ₈	720	"	10.2	4.3	15.6	60
" 8	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₈ Nb ₁ B ₈	720	"	11.9	4.8	18.8	60
" 9	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₈ Mo ₁ B ₈	700	"	11.3	4.0	17.4	60
" 10	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₈ Hf ₁ B ₈	740	"	10.0	4.3	15.0	72
" 11	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₈ Ta ₁ B ₈	740	"	10.6	4.4	16.2	60
" 12	Nd ₁ Pr ₁ Fe ₈₂ Co ₈ W ₁ B ₈	720	"	11.4	4.5	17.5	60
" 13	Nd ₁ Pr ₁ Fe ₈₂ Co ₈ Si ₁ B ₈	700	"	10.7	4.6	17.0	60
" 14	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₈ Nb ₁ V ₁ B ₈	760	"	10.4	5.1	17.7	60
" 15	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₈ Nb ₁ Cu ₁ B ₈	780	"	10.7	4.7	16.8	60
" 16	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₈ Cr ₁ Mn ₁ B ₈	720	"	10.5	4.9	17.1	72
" 17	Nd ₁ Pr ₁ Fe ₈₂ Co ₈ Ti ₁ Ga ₁ B ₈	700	"	11.6	4.7	18.6	60
" 18	Nd ₁ Pr ₁ Fe ₈₂ Co ₈ Ta ₁ Si ₁ B ₈	680	"	10.3	5.0	17.2	60
比較例1	Nd ₁ Fe ₈₂ B ₈	660	"	12.4	2.9	10.4	48
" 2	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₈ B ₈	680	"	12.1	3.2	11.9	48
" 3	Nd ₁ Fe ₈₂ B ₈	660	"	12.5	2.8	10.9	48
" 4	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₈ B ₈	660	"	12.0	3.3	12.4	48
" 5	Nd ₁ Fe ₈₂ Nb ₁ B ₈	800	"	9.7	2.9	11.0	48
" 6	Nd ₁ Fe ₈₂ Nb ₁ B ₈	780	"	10.3	2.8	11.3	36
" 7	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₈ Nb ₁ B ₈	740	"	11.9	3.4	12.5	48
" 8	Nd ₁ Fe ₈₂ Co ₈ Cr ₁ B ₈	660	"	8.6	7.3	12.1	36
" 9	Nd ₁ Dy ₁ Fe ₈₂ Co ₈ Ga ₁ B ₈	660	"	11.9	5.0	17.8	24

【0120】以上の結果から、比較例に比べて、本発明に係る合金は、磁気特性と防錆性能に優れていることが分かる。

【0121】実施例19~24、比較例10~13

磁石合金粉体の種類を種々変化した以外は、前記発明

の実施の形態と同様にして、ボンド磁石を得た。

【0122】この時の主要製造条件及び諸特性を表2に示す。

【0123】

【表2】

実施例 及び 比較例	使用合金の 種類	ボンド磁石の特性			
		保磁力 iH_c (kOe)	残留 磁束密度 B_r (kGauss)	最大エネルギー積 (BH) $_{max}$ (MGoe)	耐食性 発錆が10面 積%を占め るまでの経 過時間 (時間)
実施例19	実施例3	4.8	7.9	9.7	180
" 20	" 4	4.0	8.8	10.3	144
" 21	" 6	4.1	8.9	9.3	120
" 22	" 8	4.5	9.2	11.1	132
" 23	" 14	4.9	8.3	10.4	132
" 24	" 17	4.5	9.0	10.8	120
比較例10	比較例1	2.7	9.6	6.2	108
" 11	" 2	3.0	9.7	7.0	120
" 12	" 8	7.0	6.9	7.2	84
" 13	" 9	4.8	9.3	10.1	48

【0124】本発明のボンド磁石は、比較例に比べて、磁気特性と耐食性に優れていることが分かる。

【0125】

【発明の効果】本発明に係る希土類-鉄-ボロン系永久磁石合金は、高い残留磁束密度 B_r と大きな保磁力 iH_c を有し、その結果、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ が大きく、且つ、防錆性に優れているので、高性能ボンド磁石用材料として好ましいものである。

【0126】そして、本発明に係る希土類-鉄-ボロン系永久磁石合金は、希土類の量が10原子%未満と少な

いものであるから、経済的、工業的に有利に得ることが
30 できる。

【0127】更に、本発明に係る希土類-鉄-ボロン系永久磁石合金を用いて得られるボンド磁石は、用いる希土類-鉄-ボロン系永久磁石合金が上記諸特性を有することに起因して、高い残留磁束密度 B_r と大きな保磁力 iH_c を有し、その結果、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ が大きく、且つ、耐食性に優れているので高性能ボンド磁石として好ましいものである。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第4区分
 【発行日】平成13年2月20日(2001.2.20)

【公開番号】特開平10-53844
 【公開日】平成10年2月24日(1998.2.24)
 【年通号数】公開特許公報10-539
 【出願番号】特願平8-226021
 【国際特許分類第7版】

C22C 38/00 303
 45/02

H01F 1/053

【FI】

C22C 38/00 303 D
 45/02 A

H01F 1/04 H

【手続補正書】

【提出日】平成11年7月19日(1999.7.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式 $R_x Fe_{100-x-y-z-w} Co_y M_z B_w$ (但し、Rは、Nd、Pr、Dy、Tb及びCeから選ばれた希土類元素の一種又は二種以上、Mは、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Mn、Cu、Ga、Ag及びSiから選ばれた元素の一種又は二種以上、x、y、z及びwは、それぞれ原子比で $5 \leq x \leq 10$ 、 $1.0 \leq y \leq 9$ 、 $0.0.1 \leq z \leq 5$ 、 $2 \leq w \leq 7$ 、かつ、 $9 \leq (x+w)$ 、 $5 < (y+z)$)で表わされる組成を有し、且つ、 αFe 、 $bcc Fe$ 及びこれらと上記Mとの固溶体を含む軟磁性結晶相とNd₂Fe₁₄B₄型正方晶系結晶からなる硬磁性結晶相とのそれぞれが、軟磁性非晶質相中に析出している合金組織を有しており、前記軟磁性非晶質相が全合金組織に対し10面積%以下であって、残部が前記軟磁性結晶相と前記硬磁性結晶相であり、且つ、前記軟磁性結晶相が全結晶組織に対し少なくとも50面積%であって、残部が前記硬磁性結晶相であることを特徴とする希土類-鉄-ボロン系磁石合金。

【請求項2】 保磁力*iH_c*が3.5kOe以上、残留磁束密度*B_r*が10kG以上及び最大磁気エネルギー積(*BH*)_{max}が13MGoe以上である請求項1記載の希土類-鉄-ボロン系磁石合金。

【請求項3】 式 $R_x Fe_{100-x-y-z-w} Co_y M_z B_w$ (但し、Rは、Nd、Pr、Dy、Tb及びCeから選

ばれた希土類元素の一種又は二種以上、Mは、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Mn、Cu、Ga、Ag及びSiから選ばれた元素の一種又は二種以上、x、y、z及びwは、それぞれ原子比で $5 \leq x \leq 10$ 、 $1.0 \leq y \leq 9$ 、 $0.0.1 \leq z \leq 5$ 、 $2 \leq w \leq 7$ 、かつ、 $9 \leq (x+w)$ 、 $5 < (y+z)$)で表わされる組成からなる希土類-鉄-ボロン系磁石合金。

【請求項4】 式 $R_x Fe_{100-x-y-z-w} Co_y M_z B_w$ (但し、Rは、Nd、Pr、Dy、Tb及びCeから選ばれた希土類元素の一種又は二種以上、Mは、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Mn、Cu、Ga、Ag及びSiから選ばれた元素の一種又は二種以上、x、y、z及びwは、それぞれ原子比で $5 \leq x \leq 10$ 、 $1.0 \leq y \leq 9$ 、 $0.0.1 \leq z \leq 5$ 、 $2 \leq w \leq 7$ 、かつ、 $9 \leq (x+w)$ 、 $5 < (y+z)$)で表わされる組成割合となる様に製造した合金を、加熱溶解して溶湯とした後、急冷凝固し、次いで、該急冷凝固物を600~850℃の温度範囲で加熱処理することを特徴とする請求項1記載の希土類-鉄-ボロン系磁石合金の製造法。

【請求項5】 請求項1記載の希土類-鉄-ボロン系磁石合金を粉砕して得られる磁石合金粉末が結合剤である樹脂を用いて成形されたボンド磁石であって、前記磁石合金粉末が85~99重量%の割合で混合配合されていることを特徴とするボンド磁石。

【請求項6】 請求項3記載の希土類-鉄-ボロン系磁石合金を粉砕して得られる磁石合金粉末が結合剤である樹脂を用いて成形されたボンド磁石であって、前記磁石合金粉末が85~99重量%の割合で混合配合されていることを特徴とするボンド磁石。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高い残留磁束密度 B_r 、殊に、10kG以上と、比較的大きな保磁力 iH_c 、殊に、3.5kOe以上とを有し、その結果、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ が大きく、且つ、防錆性に優れた希土類-鉄-ボロン系磁石合金及びその製造法並びに希土類-鉄-ボロン系磁石合金を用いたボンド磁石に関するものである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】近時、磁石の高性能化と低価格化への要求はとどまるところがなく、そのため希土類としてNdを用いた希土類-鉄-ボロン系交換スプリング磁石合金の開発がさかんである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】このNd等の希土類量が10原子%未満の希土類-鉄-ボロン系交換スプリング磁石合金には、軟磁性相として上記の αFe やbccFeを含む系とFe₂BやFe₃Bを含む系とがある。前者は、一般に残留磁束密度 B_r が10~13kGと高いが保磁力 iH_c は高々3.5kOe未満と低いものであり、後者は、一般に保磁力 iH_c が3.5~7.7kOeと比較的高いが、残留磁束密度 B_r が10kG程度以下であるため、“MQP”と比べると残留磁束密度 B_r は高いが、 αFe 系に比べて低いものである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】ところで、希土類-鉄-ボロン系磁石合金を用いたボンド磁石の主な用途である小型モーター等の分野においては、モーターの小型化と使用磁石の磁氣的安定性の観点から、残留磁束密度 B_r と保磁力 iH_c のバランスがとれた磁気特性であること、即ち、残留磁束密度 B_r が10kG以上、保磁力 iH_c が3.5kOe以上の合金の開発が強く要求されている。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】そこで、本発明は、高い残留磁束密度 B_r と比較的大きな保磁力 iH_c とを有し、その結果、最大磁気エネルギー積 $(BH)_{max}$ が大きく、且つ、防錆性に優れている希土類-鉄-ボロン系磁石合金を経済的に得ることを技術的課題とする。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】また、本発明は、式 $R_x Fe_{100-x-y-z-w} Co_y M_z B_w$ (但し、Rは、Nd、Pr、Dy、Tb及びCeから選ばれた希土類元素の一種又は二種以上、Mは、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Mn、Cu、Ga、Ag及びSiから選ばれた元素の一種又は二種以上、x、y、z及びwは、それぞれ原子比で $5 \leq x \leq 10$ 、 $1.0 \leq y \leq 9$ 、 $0.0.1 \leq z \leq 5$ 、 $2 \leq w \leq 7$ 、かつ、 $9 \leq (x+w)$ 、 $5 < (y+z)$) で表わされる組成からなる希土類-鉄-ボロン系磁石合金である。また、本発明は、式 $R_x Fe_{100-x-y-z-w} Co_y M_z B_w$ (但し、Rは、Nd、Pr、Dy、Tb及びCeから選ばれた希土類元素の一種又は二種以上、Mは、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Mn、Cu、Ga、Ag及びSiから選ばれた元素の一種又は二種以上、x、y、z及びwは、それぞれ原子比で $5 \leq x \leq 10$ 、 $1.0 \leq y \leq 9$ 、 $0.0.1 \leq z \leq 5$ 、 $2 \leq w \leq 7$ 、かつ、 $9 \leq (x+w)$ 、 $5 < (y+z)$) で表わされる組成割合となる様に製造した合金を、加熱溶解して溶湯とした後、急冷凝固し、次いで、該急冷凝固物を600~850℃の温度範囲で加熱処理することからなる前記希土類-鉄-ボロン系磁石合金の製造法である。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】また、本発明は、前記各希土類-鉄-ボロン系磁石合金を粉碎して得られる磁石合金粉末が結合剤である樹脂を用いて成形されたボンド磁石であって、前記磁石合金粉末が85~99重量%の割合で混合配合されていることからなるボンド磁石である。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】Mは、Ti、V、Cr、Zr、Nb、M

o, Hf, Ta, W, Mn, Cu, Ga, Ag及びSiから選ばれた元素の一種又は二種以上の元素であり、Nd₂Fe₁₄B₁型正方晶系結晶からなる硬磁性結晶相の結晶磁気異方性を高め、また、析出相の微細化効果により大きな保磁力を得ることができる。また、αFe、bccFe及びこれらとMとの固溶体を含む軟磁性結晶相を安定化して永久磁石の耐食性や熱安定性を改善をすることができる。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】M元素の量は $0.1 \leq z \leq 5$ であり、好ましくは $0.2 \leq z \leq 4$ 、より好ましくは $0.3 \leq z \leq 3.5$ である。1未満の場合には、保磁力の向上効果に乏しく、ひいては熱安定性に劣る。5を超える場合には、鉄系成分の減少によるBrの低下を招く。

【手続補11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0035】Bは、Nd₂Fe₁₄B₁型正方晶系結晶からなる硬磁性結晶相を構成するために必須の元素であり、その量は、 $2 \leq w \leq 7$ であり、好ましくは2.5以上、より好ましくは3以上である。2未満の場合には、Nd₂Fe₁₄B₁型正方晶系結晶からなる硬磁性結晶相の析出量が不十分となり、iHc ≥ 3.5 kOeとならない。7を超える場合には、Bが過剰となり残留磁束密度Brの低下を招く。

【手続補12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0040】軟磁性非晶質相は、8～20原子%の希土類と70～90原子%の鉄と25原子%以下のボロンと少量のMとからなる。この軟磁性非晶質相は、軟磁性を有しているとともに、結晶化のための加熱処理工程において、結晶粒の粗大成長を抑制し、微細な結晶相を形成させることができるので、合金全体の硬磁性を向上させることができる。

【手続補13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0046】軟磁性結晶相には、αFe、bccFe及びこれらと上記Mとの固溶体以外に微量のFe、B、F

e、B、これらとMとの固溶体、更に、Fe、ZrなどのFeとMとの金属間化合物が状態図的にあるいは製造工程上不可避免的に含まれることがあるが、本発明の目的とする諸特性を有する磁石合金を得る上では特に問題とはならない。

【手続補14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0063】ここで、非晶質合金組織とは、X線回折によりブロードなピークを示し、透過型電子顕微鏡観察により確認される。急冷法（急冷の方式や冷却速度などの作業条件）や合金組成によっては、非晶質の合金組織が100%得られなく、結晶相と非結晶相との混合状態となる場合もあり得るが、非結晶相は本発明の目的が達成できるように十分な量であればよい。

【手続補15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0065】得られた急凝固物の結晶化のための加熱温度は、一般には、600～850℃の温度範囲である。600℃未満の場合は、Nd₂Fe₁₄B₁型の正方晶系結晶からなる硬磁性結晶相が十分析出せず、3.5 kOe以上の保磁力が得られない。850℃を超える場合は、αFe、bccFeおよびこれらとMとの固溶体を含む軟磁性結晶相の粗大成長が顕著になり保磁力が発現しにくくなる。また、残存軟磁性非晶質相の比率が著しく低下し、防錆性が発揮されにくくなる。急凝固物の合金組成に応じて、良好な磁気特性を発現するための最適な熱処理温度を適宜選択設定すればよい。

【手続補16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0112

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0112】実施例1～18、比較例1～9製造合金組成及び合金薄帯製造工程における周速度及び熱処理温度等を種々変化させた以外は、前記発明の実施の形態と同様にして、熱処理済合金薄帯を得た。

【手続補17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0114

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0114】その結果、αFeを含む軟磁性結晶相が全結晶相に対し60～75面積%（軟磁性結晶相のうち、不可避免的に析出するFe、B型を含む軟磁性結晶相は、

全結晶相に対して無視できる程少なかった。）の範囲であって、Nd、Fe、Bを含む硬磁性結晶相が全結晶相に対し40面積%未満、25面積%以上の範囲であり、これら結晶相の総和は、二次元的視野全体を100面積%とすると全結晶組織に対し90～95面積%の範囲であった。従って、軟磁性非晶質相は、5～10面積%の範囲であった。

【手続補18】

【補正対象書類名】 明細書
 【補正対象項目名】 0125
 【補正方法】 変更
 【補正の内容】
 【0125】

【発明の効果】本発明に係る希土類-鉄-ボロン系永久磁石合金は、高い残留磁束密度Brと比較的大きな保磁

力iHcを有し、その結果、最大エネルギー積(BH)maxが大きく、且つ、防錆性に優れているので、高性能ボンド磁石用材料として好ましいものである。

【手続補19】

【補正対象書類名】 明細書
 【補正対象項目名】 0127
 【補正方法】 変更
 【補正の内容】

【0127】更に、本発明に係る希土類-鉄-ボロン系永久磁石合金を用いて得られるボンド磁石は、用いる希土類-鉄-ボロン系永久磁石合金が上記諸特性を有することに起因して、高い残留磁束密度Brと比較的大きな保磁力iHcを有し、その結果、最大エネルギー積(BH)maxが大きく、且つ、耐食性に優れているので高性能ボンド磁石として好ましいものである。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.